ارزیابی ریزساختار، ترکیب فازی و خواص پوشش زیرکونیا اعمال شده بر روی سطح فولاد کربنی API5L به عنوان تابعی از شرایط مختلف پخت*

مریم جعفری [۱] مهدی کلانتر [۲]

چکیده

در این تحقیق پوشش چهار لایه ای زیرکونیا با استفاده از پیش‌ماده زیرکونیوم پروپوکساید از طریق فرآیند سل-ژل بر روی سطح فولاد کربنی API5L اعمال گردید. برای نمونه های گروه اول، بعد از هر لایه پوشش و برای نمونه های گروه دوم پس از اعمال چهار لایه پوشش فرآیند پخت به مدت یک ساعت در دمای مورد نظر انجام گرفت (۳۵۰، ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد). برای تعیین تحولات فیزیکو شیمیایی و تغییرات فازی ایجاد شده در ضمن عملیات حرارتی بر روی ژل بدست آمده از آنالیز حرارتی افتراقی و تفرق اشعه ایکس کمک گرفته شد. برای اطلاع از عوامل یونی و نوع پیوندهای موجود در ژل از آزمون FTIR و برای مشاهدات ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. خواص پوشش توسط آزمایشات خوردگی الکتروشیمیایی، میکروسختی و استحکام چسبندگی مورد ارزیابی قرار گرفت. برای نمونه های گروه اول در دمای ٤٥٠ درجه سانتیگراد و برای نمونه های گروه دوم در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد ریزساختاری همگن تر و مقاومت به خوردگی بالاتری حاصل می شود. برای هر دو گروه از نمونه ها بالاترین میزان میکروسختی و کمترین میزان استحکام چسبندگی در دمای پخت ۵۵۰ درجه سانتیگراد حاصل می شود.

واژه های کلیدی پوشش زیرکونیا، سل ژل، ریزساختار، ترکیب فازی، مقاومت به خوردگی، استحکام چسبندگی.

Evaluation of Microstructure, Phase Composition and Properties of Four Layer Zirconia Coating on API5L Steel as a Function of Different Sintering Condition

M. Jafari M. Kalantar

Abstract

In this study four layers of zirconia coating were applied on the surface of API5L steel samples by sol-gel method using zirconium isopropoxide precursor. In the first group of samples, after each layer of coating and for the second group after four-layer coating, heat treatment (calcination and sintering) were carried out at the desired temperatures (350-550 ℃). X-ray diffraction and differential thermal analysis were used to evaluate the physico-chemical reactions and phase changes in the obtained gels caused by heat treatment. Microstructural features, adhesion strength and corrosion resistance of the coated samples were determined by scanning electron microscope, microhardness, adhesion and electrochemical corrosion testing, respectively. The results showed that by increasing the sintering temperature from 350 to 550 ℃, the structure evolved from amorphous to crystalline state. For the first group of samples, sintering at 450 ℃ and for second group, sintering at 550 ℃ offered a more homogenous microstructure and improved corrosion resistance.

Key words Zirconia Coating; Sol-gel, Microstructure; Composition Phase; Properties.

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹٤/۳/۱۱ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹۵/۱/۳۱ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

(۲) نویسندهٔ مسئول، دانشیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

Email: mkalantar@yazd.ac.ir

DOI: 10.22067/ma.v0i29.47234

مقدمه

فولادهای کربنی به طور گسترده به عنوان یک ماده ساختاری در کاربردهای مختلف مهندسی استفاده می شوند. بنابراین لازم است مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایش فولادها در دماهای بالا و محیط‌های خورنده افزایش یابد [1]. وجود پوشش های سرامیکی بر روی فلزات و آلیاژها باعث افزایش مقاومت به خوردگی، مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت در برابر سایش و پایداری حرارتی می شود [2,3]. امروزه انواع پوشش های سرامیکی مانند آلومینا، سیلیکا، زیرکونیا و تیتانیا به روش های گوناگون مانند PVD، CVD، پلاسما اسپری و سل ژل بر روی بسترهای فلزی اعمال می شوند. از مزایای روش سل ژل نسبت به سایر روش ها می توان به پایین بودن هزینه تولید، اجرا در دمای پایین، امکان تولید پوشش برای اشکال پیچیده و تولید لایه های بسیار خالص و یا کامپوزیتی همگن اشاره نمود [4]. پوشش زیرکونیا به دلیل نزدیک بودن ضریب انبساط حرارتی آن به بسیاری از فلزات مشکل ریزترک دار شدن در ضمن عملیات پخت و سرد کردن بعدی آن نسبت به سایر پوشش های سرامیکی کمتر خواهد بود، همچنین به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی و مقاومت به سایش بالای آن محافظ خوبی برای فلزات و آلیاژها بوده طول عمر قطعات فلزی را در دمای بالا و محیط های اکسید کننده و خورنده افزایش می دهد [5,6]. ویژگی پوشش تابع نوع ماده اولیه مورد استفاده، پارامترهای فرآیند سل–ژل و دمای کلسیناسیون می باشد [4-10]. در تحقیقی که توسط بارن روی زیرلایه Fe- 1.25 Cr-0.5 MO انجام گرفت مشاهده شده که با استفاده از کاتالیست اسیدی پوشش به صورت جزیره‌ای روی سطح ایجاد می شود در حالی که با استفاده از کاتالیست بازی پوشش پیوسته روی سطح ایجاد شده و ترک ها و جزایر با استفاده از کنترل غلظت محلول کاهش می یابند. بدین ترتیب آن ها دریافتند که پوشش به دست آمده با استفاده از کاتالیست بازی بهتر از کاتالیست اسیدی می باشد [6]. نتایج مطالعات برای پوشش زیرکونیای پایدار شده با ایتریا بر روی فولاد کربنی AISI 1012 نشان می‌دهد که پوشش در ساعات اولیه از زیرلایه محافظت می کند اما به دلیل وجود ریزترک‌ها در پوشش در بیشتر از ۱ روز دوام نیاورده و زیرلایه تخریب می شود [7]. زمانی که پوشش خام ژل‌ای بر پایه زیرکونیا در دماهای بالا در اتمسفر آرگون عملیات حرارتی شود میزان ترک ها به طور قابل توجهی کاهش می یابند [8]. در حقیقت استفاده از اتمسفر آرگون باعث شده تا اکسیداسیون کمتری برای ترکیب پلیمری شامل زیرکونیم در پوشش رخ دهد و اجازه داده تا به تدریج تجزیه شده و مواد آلی آن به شکل بخار به آهستگی خارج شده و اکسید زیرکونیم شکل گیرد. در غیر این صورت مواد آلی با سرعت بالایی سوخته و شدت خروج آنها هم بالاتر است بدین ترتیب اتمسفر آرگون محافظت بهتری از پوشش و زیرلایه انجام می دهد. کاهش یا حذف ریزترک‌های موجود در نمونه با کمک غوطه وری چند مرحله‌ای و افزایش ضخامت قابل اصلاح است، اما با افزایش ضخامت از حد بحرانی ترک های عمیق در نمونه ایجاد می‌شود که خواص پوشش را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۹]. در تحقیق انجام شده توسط تیواری و همکارانش [10] برای بررسی پوشش چند لایه ای نشان داده شد که پوشش ۲ لایه کمترین میزان مقاومت به خوردگی را از خود نشان داده است و ضخامت پوشش جهت حفاظت سطح کافی نمی باشد. پوشش ٤ لایه باعث کاهش ریزترک ها و افزایش مقاومت به خوردگی می شود اما چنانچه تعداد لایه ها به ٦ برسد مقاومت به خوردگی مجددا کاهش می یابد. در حقیقت وجود ریزترک‌ها در پوشش باعث تسهیل نفوذ الکترولیت به زیرلایه می شود [10]. در مطالعات انجام شده قبلی بر روی ترکیب مواد اولیه [2,4]، غلظت، pH [8]، نوع کاتالیست [6,11] و ضخامت و تعدد لایه ها [۹,12] به

خوبی بحث شده و بنابر این در این مطالعه تاثیر دمای پخت برای پوشش چهار لایه‌ای در دو حالت تک پخت و چند بارپخت بر روی ریزساختار، ترکیب فازی، میکروسختی و استحکام چسبندگی پوشش سرامیکی زیرکونیا و مقاومت به خوردگی فولاد APIL5 مورد بررسی قرار گرفته است.

روش تحقیق

مونه‌های زیرلایه از فولاد کربنی API5L (جدول ۱) با ابعاد ۳×۲۰×۳۰ میلیمتر مورد پولیش توسط سمباده ۱۵۰ قرار گرفته تا زبری سطحی لازم بر روی آن ایجاد شود و سپس به کمک استون و آب مقطر مورد شستشو قرار می گیرند. سل زیرکونیا از انحلال پیش ماده زیرکونیوم پروپوکساید در ایزوپروپانول به عنوان حلال با نسبت مولی ۱ به ۱۵ حاصل می شود. استیک اسید به صورت قطره قطره با نسبت مولی استیک اسید/ زیرکونیوم معادل ۲ به۱ اضافه شده و عمل هم زدن به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق ادامه می‌یابد تا واکنش بین پروپوکساید و استیک اسید کامل شود. در این حال یک محلول کاتالیستی با نسبت مولی ۰/٦ نیتریک اسید، ۷/۵ ایزوپروپانول و ۱ آب تهیه شده و به محلول فوق اضافه می شود [11] تا اینکه سل نهایی با نسبت مولی ۱ زیرکونیوم، ۱/۲ نیتریک اسید، ۲ استیک اسید، ۲ آب و ۳۰ ایزوپروپانول حاصل شود. این محلول به مدت ۲ ساعت هم زده شده و pH آن توسط نیتریک اسید در حدود ٤-۳ تنظیم می گردد تا سل شفاف و پایدار زیرکونیا، حاصل شود. پس از پیر سازی ۲٤ ساعته سل در دمای محیط، زیرلایه‌های فولادی به صورت عمودی در داخل محلول ساکن غوطه ور شده و پس از ٤۰ ثانیه توقف با سرعت ثابت ٦ سانتیمتر بر دقیقه از آن خارج می شوند. نمونه های پوشش داده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شده که این کار سبب خروج رطوبت و مواد فرار می شود و باعث ژله ای شدن پوشش بر روی سطح می‌شود. به منظور بررسی تحولات فیزیکی شیمیایی و انتخاب دمای مناسب برای عملیات حرارتی کلسیناسیون پوشش، مقداری پودر ژل خشک تهیه شده و مورد آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و وزنی (TG) در دماهای مختلف از ۳۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت (۱۰درجه بر دقیقه (BAHR, STA504, 1700^0C, Ar,. پودر ژل خشک از حرارت دادن مقداری از سل نهایی به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد بدست آمد. برای نمونه های گروه اول (گروه ۱) ، بعد از هر لایه پوشش دهی عمل پخت در دمای مورد نظر انجام می گیرد و این عمل تا چهار لایه تکرار می‌گردد. در حالی که برای نمونه های گروه دوم (گروه ۲) پس از چهار چرخه تکراری غوطه وری و خشک کردن در نهایت پخت در دمای مورد نظر انجام می‌گیرد. عملیات پخت برای هر دو گروه از نمونه ها در دماهای ۳۵۰،٤۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت انجام گرفته است. با استفاده از آنالیز تفرق اشعه X (X Pertpro, Holland,CuKα 10-80). ترکیب فازی ژل بعد از کلسینه شدن در دماهای مختلف تعیین گردید. مشاهدات ریزساختاری پوشش ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA3 TESCAN, CZECH) انجام گرفت. برای ارزیابی مقاومت به خوردگی پوشش ها از یک سلول الکتروشیمیایی شامل سه الکترود (الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کاری) و الکترولیت شامل محلول نمک کلرید سدیم با غلظت ۳/۵٪ استفاده گردید. حدود ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا مجموعه الکترولیت و الکترودها به تعادل برسند. پتانسیل مدار باز با استفاده از دستگاه پتانسیواستات (SAMA500، ایران) اندازه گیری گردید. منحنی های پلاریزاسیون در شرایط سرعت روبش۰/۰۱ میلی ولت بر ثانیه و در پتانسیل های ۱۰۰۰+ و ۵۰۰- میلی ولت از پتانسیل به دست آمده در پتانسیل مدار باز به دست آمدند. سختی نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های

پوشش داده شده توسط دستگاه میکروسختی (Micro Hardness Tester KOOPA-MH3) با فرورونده ویکرز تحت نیروی ثابت ۱/۹۶ نیوتن و زمان بارگذاری ۲۰ ثانیه اندازه گیری گردید. استحکام چسبندگی پوشش های زیرکونیایی بر روی زیرلایه فولادی با توجه به استاندارد ASTMD3359 (جدول ۲) به روش -Cross Cut انجام شد. به طوری که بر روی پوشش برش شبکه ای با ٦ تا ۱۱ شکاف توسط ابزار برش ایجاد شد و چسب پرماسل ۹۹ بر روی پوشش چسبانده شد و با زاویه ۱۸۰ درجه نسبت به نمونه از روی آن کنده شد. استحکام چسبندگی بر اساس مقایسه با حالت های استاندارد ارزیابی شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی API5L گریدB

عنصر	C	Si	Mn	P	S
درصد وزنی	۰/۱۷	۰/٤٥	۰/٤	۰/۰٤	۰/۰۳٥

جدول ۲ جدول کلاس های کیفیت چسبندگی پوشش در استاندارد ASTM D3359

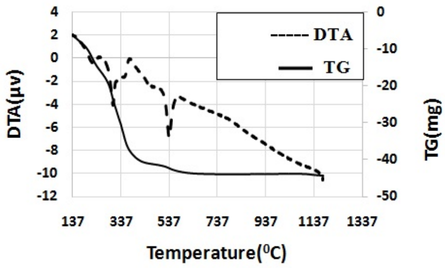
سطح جدا شده	٪۰	<٪٥	٪١٥-٪٥	٪٣٥-٪١٥	٪٦٥-٣٥٪	٪٦٥<
کلاس بندی	٥B	٤B	٣B	٢B	١B	٠B

بحث و نتایج

در شکل (۱) نتایج آنالیز DTA و TG مربوط به ژل زیرکونیا مشاهده می شود. با توجه به منحنی تغییرات وزن نمونه مرحله اول کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۳۷الی ۲۸٥ درجه سانتیگراد مربوط به حذف آب و الکل می باشد و پیک گرماگیر در ۲۱٦ درجه سانتیگراد در منحنی DTA بر این موضوع دلالت دارد. مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۸٥ الی ۳٥۰ درجه سانتیگراد مربوط به خروج ترکیبات آلی می باشد و پیک گرماگیر در ۳۰۷ درجه سانتیگراد نشان دهنده تجزیه و بخار شدن ترکیبات آلی است. در مرحله سوم که کاهش وزن کمتری مشاهده می شود، با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس در شکل (۲ الف-د)، پیک گرمازا در حدود ۳۷۸ درجه سانتیگراد مربوط به کریستالیزاسیون فاز تتراگونال از حالت آمورف و پیک گرماگیر در ٥٤۰ درجه سانتیگراد مربوط به انتقال فاز تتراگونال به منوکلینیک می باشد. در حقیقت طبق نظریه گاروی [12-15] کریستالیزه شدن فاز آمورف به شکل فاز تتراگونال به پایین تر بودن انرژی آزاد سطحی ویژه این فاز نسبت به فاز منوکلینیک مربوط می باشد. بنابراین از لحاظ ترمودینامیکی فاز تتراگونال زودتر ظاهر می شود. دمای استحاله فازی تتراگونال به منوکلینیک به پایداری نسبی این دو فاز نسبت داده می شود و پایداری این فازها هم به مجموع انرژی آزاد سطحی و حجمی ذرات بستگی دارد. از آن جایی که انرژی آزاد فاز منوکلینیک در حالت حجمی پایین تر از تتراگونال و بر عکس انرژی آزاد سطحی ذرات تتراگونال پایین تر از منوکلینیک است، لذا زمانی که اندازه ذرات ژل در یک دمای معین از یک حد بحرانی کوچکتر باشد، فاز تتراگونال پایدار خواهد بود و در بالاتر از آن حد بحرانی فاز منوکلینیک پایدار است [١٦]. بدین ترتیب در دماهای بالاتر در محدوده ٥٤۰ درجه سانتیگراد با رشد تعدادی از دانه های تتراگونال به تدریج ناپایدار شده و به فاز منوکلینیک تبدیل می شوند. مطابق الگوهای پراش اشعه ایکس ژل کلسینه شده در دمای ۳٥۰ درجه سانتیگراد هیچ پیکی مربوط به فاز زیرکونیا دیده نمی شود به عبارتی ژل در این دما حالت آمورف خود را حفظ می نماید (شکل ۲-الف).

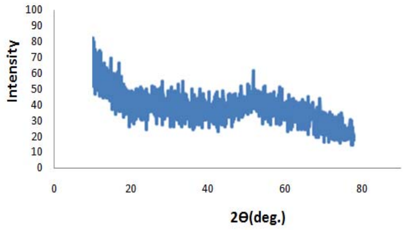
مطابق طیف پراش اشعه ایکس برای ژل کلسینه شده در دمای ٤٥۰ درجه سانتیگراد کریستالیزاسیون رخ داده و پیک های مربوط به فاز کریستالی تتراگونال دیده می شود (شکل ۲-ب). در حالی که برای ژل کلسینه شده در دمای ٥٥۰ درجه سانتیگراد (شکل ۲-ج) هر دو

فاز کریستالی تتراگونال و منوکلینیک دیده می شود. در حقیقت برای دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد دامنه دمایی سرد شدن بالاتر بوده که احتمال شکل گیری فاز منوکلینیک از تتراگونال را افزایش می دهد [۱۷]. به طوری که برای ژل کلسینه شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد تعداد پیک‌های مربوط به فاز منوکلینیک افزایش می‌یابد (شکل ۲-د). از طرفی مطابق نظریه گاروا به دلیل رشد دانه زمینه پایداری فاز منوکلینیک فراهم می شود.

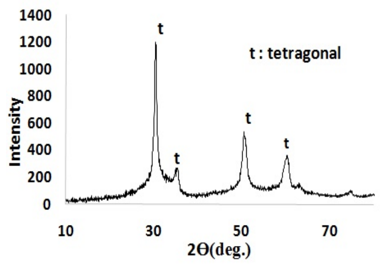


شکل ۱ منحنی TG-DTA مربوط به ژل زیرکونیا

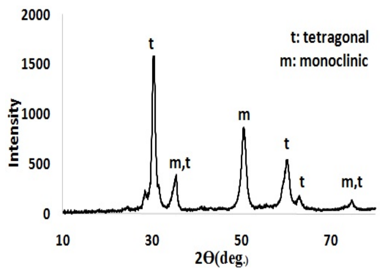
برای اطلاع از عوامل یونی و نوع پیوندهای موجود در ژل، آزمون FTIR انجام گرفت که نتایج آن برای ژل زیرکونیای خشک شده در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد در شکل (۳) آورده شده است. پیک اصلی و نسبتا گسترده در بالاتر از ۳۲۰۰Cm^{-1} مربوط به حالت ارتعاشی OH در ساختار مولکول H_2O ، پیک مشخصه ZrO_2 در ۴۷۱/۸۳ Cm^{-1} و ۶۴۹/۵۱Cm^{-1} مربوط به پیوند کششی Zr-O، پیک در ۱۳۸۴/۵۴ Cm^{-1} مختص پیوند ارتعاشی Zr-O، پیک دیگر در ۱۰۲۸/۹۱ Cm^{-1} مربوط به پیوند کششی Zr-O می باشد و پیک دیگر در ۱۴۵۵ و ۱۵۴۹ Cm^{-1} مربوط به پیوند Zr-O-C می باشد [18-21]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه های گروه اول در شکل (۴- الف-ج) آورده شده است که مطابق آن برای نمونه پخت شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد حفره های ریزی در لایه پوشش مشاهده می شود. دلیل آن مربوط به خارج شدن بخار آب و بخار ترکیبات آلی می‌باشد اما ریزساختار همگن و فاقد ترک می‌باشد (شکل ۴-الف). با پخت در ۴۵۰ درجه سانتیگراد، کریستالیزاسیون و تراکم پذیری پوشش انجام گرفته است (شکل ۴-ب). با پخت در ۵۵۰ درجه سانتیگراد، پیوستگی پوشش نسبت به دو دمای دیگر افزایش می یابد اما به واسطه انتقال فاز تتراگونال به منوکلینیک و افزایش حجم در پوشش ریزترک هایی در ساختار شکل می‌گیرد (شکل ۴-ج).



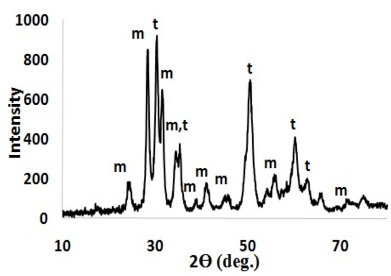
(الف)



(ب)

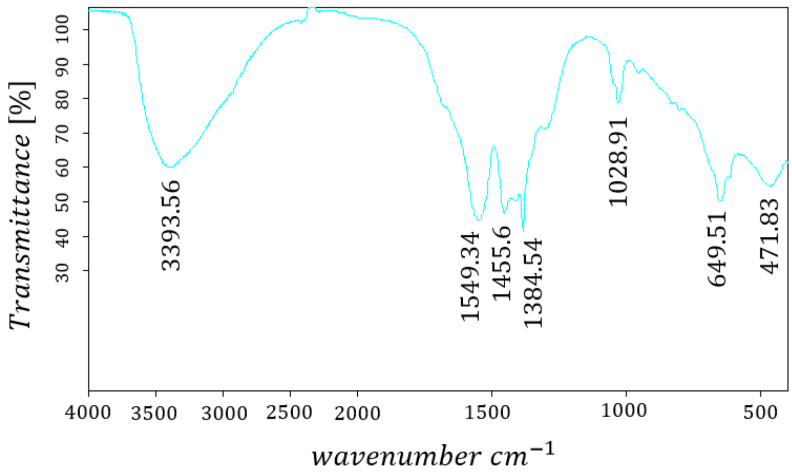


(ج)

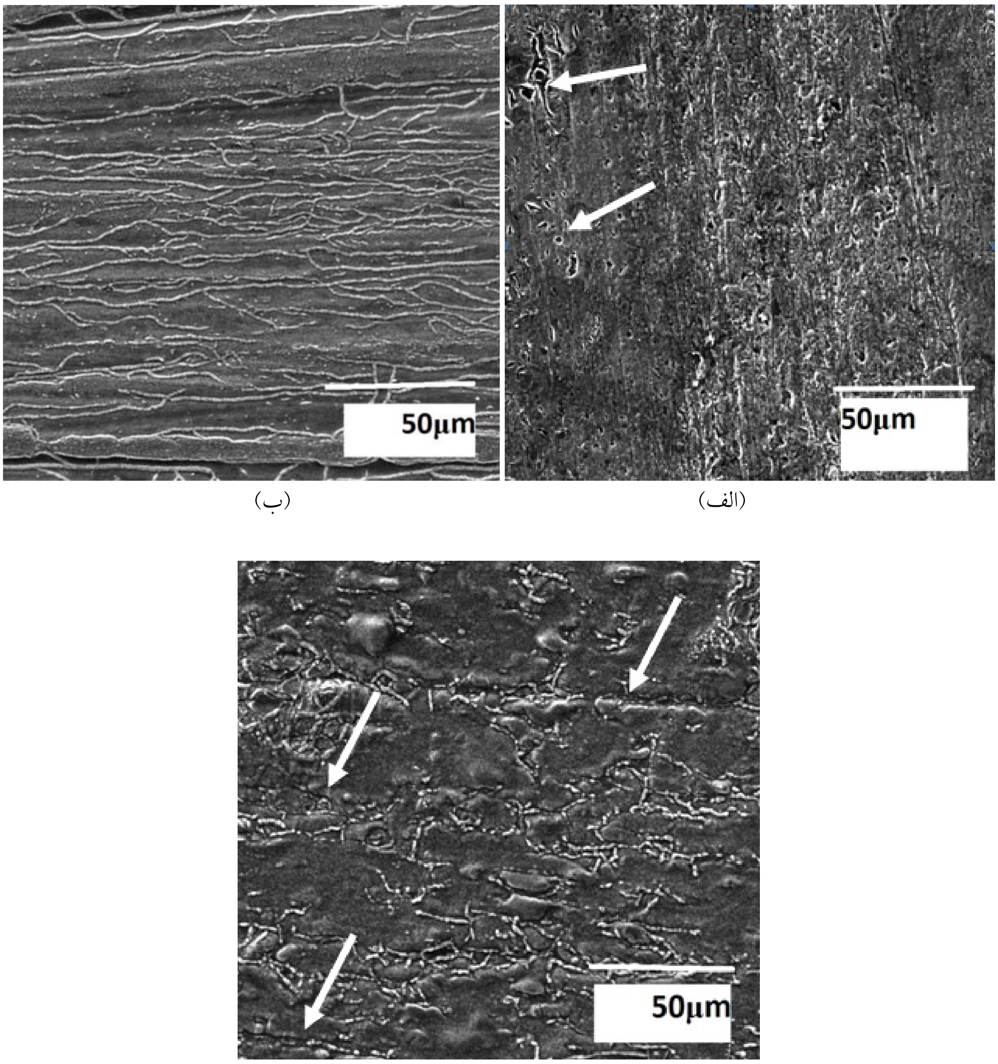


(د)

شکل ۲ الف-ج) الگوی پراش اشعه ایکس برای ژل کلسینه شده در دمای الف) ۳۵۰ ب) ۴۵۰ ج) ۵۵۰ د) ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد

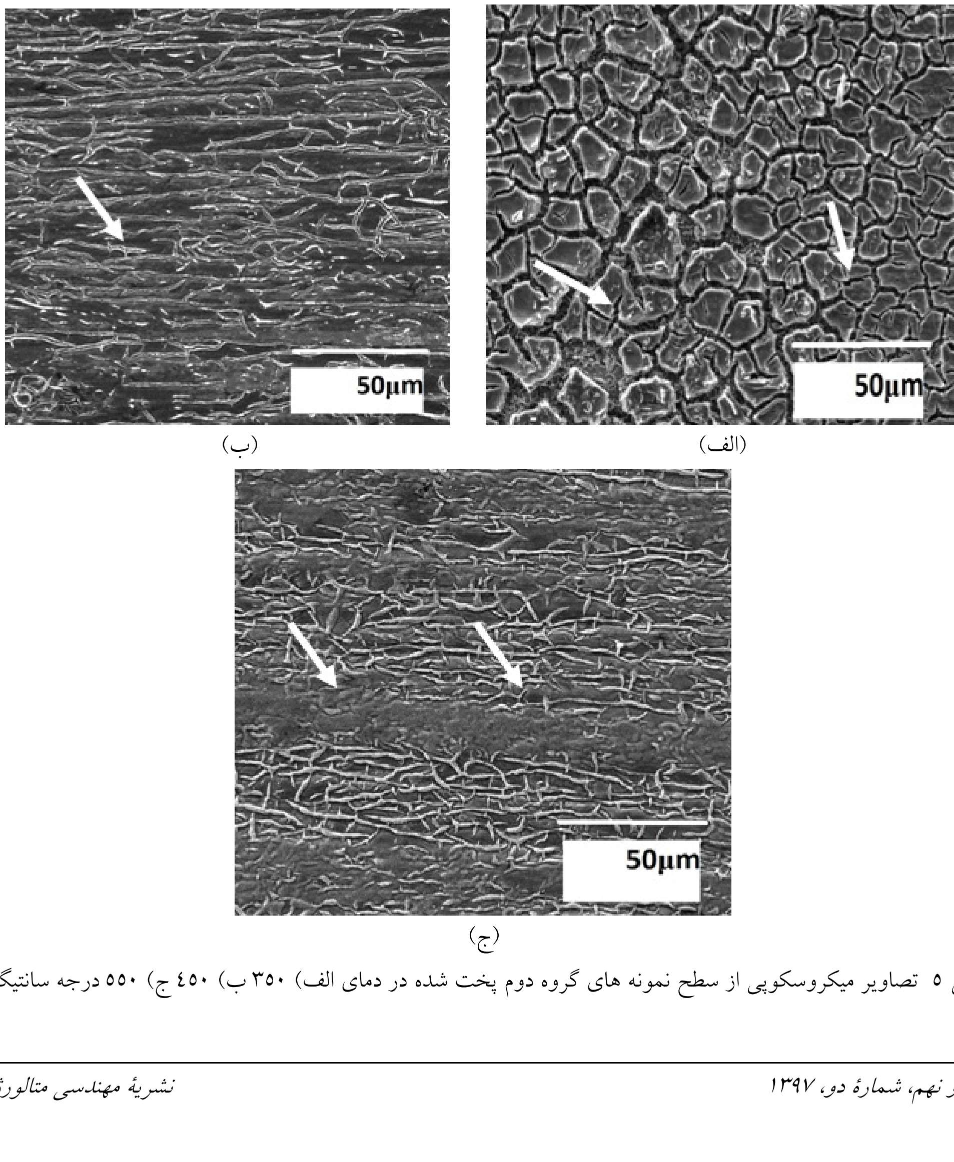


شکل ۳ نمودار FT-IR ژل زیرکونیا



شکل ٤ تصاویر میکروسکوپی از نمونه های گروه اول پخت شده در دمای الف) ۳۵۰ ب) ٤٥۰ ج) ٥٥۰ درجه سانتیگراد

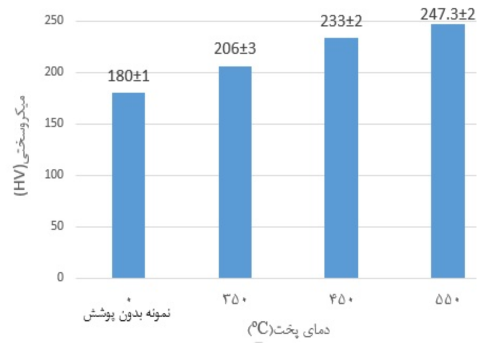
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های گروه ۲ که چهار لایه پوششی در دمای مورد نظر یک مرتبه پخت می شوند در شکل (۵-الف-ج) آورده شده است. مطابق شکل فوق برای پوشش پخت شده در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد ریزساختار به شکل جزیره ای بوده (شکل ۵-الف) که می تواند به واسطه تبخیر حلال (فاز مایع)، کاهش انرژی سیستم و انقباض در فاز جامد باشد. وجود ریزترک ها بر روی سطح جزایر به دلیل اختلاف در تنش های سطحی در فصل مشترک زیرلایه/ پوشش می باشد [6]. در شکل ۵ب دیده می شود که با عملیات حرارتی پخت در ٤٥٠ درجه سانتیگراد پیوستگی و تراکم پوشش نسبت به دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد افزایش یافته و سطح پوشش بدون تخلخل می باشد ولی هنوز هم ترک هایی بر روی لبه جزایر به هم پیوسته دیده می شود. در این دما با کریستالیزاسیون مواد آمورف دانه های کریستالی بسیار ریز شکل گرفته که به واسطه سطح ویژه بالا قابلیت زینتر پذیری خوبی دارند که تراکم پوشش را به دنبال دارد. با پخت در ۵۵۰ درجه سانتیگراد پیوستگی در جزایر کامل تر شده و پوشش یکنواخت تری حاصل می شود اما در سطح پوشش به دلیل خروج کامل ترکیبات آلی تخلخل های ریزی شکل گرفته است (شکل ۵-ج). از طرفی به دلیل انتقال فاز تتراگونال به منوکلینیک ترک های ریزی هم دیده می شود. ریزترک های موجود در سطح پوشش در طول فرآیند پخت برای تمامی نمونه ها اعم از گروه ا یا ۲ به اختلاف در ضریب انبساط حرارتی زیرلایه (۱۲ × 10^{-4}/k) و پوشش (۱۳ × 10^{-6}/k) نیز مربوط می‌شود [22].



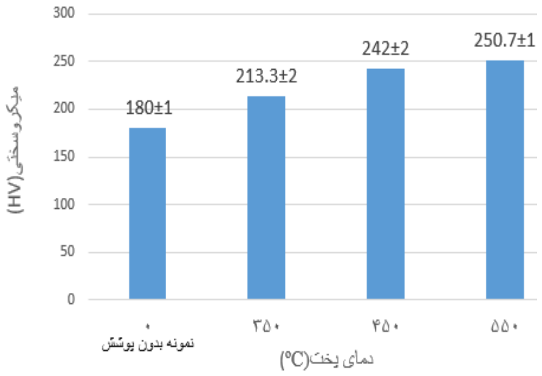
(الف) (ب) (ج)

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی از سطح نمونه های گروه دوم پخت شده در دمای الف) ۳۵۰ ب) ٤٥٠ ج) ۵۵۰ درجه سانتیگراد

نتایج آزمون میکروسختی نمونه بدون پوشش و نمونه های پوشش دار گروه ۱ و ۲ در شکل (٦-الف) و (٦-ب) آمده است. همانطور که مشاهده می شود، اولا اعمال پوشش بر روی فولاد کربنی باعث افزایش سختی می شود. ثانیا نمونه های پخت شده در ۵۵۰ درجه سانتیگراد بالاترین و نمونه های پخت شده در ۳۵۰ درجه سانتیگراد کمترین میزان سختی را دارند. می توان نتیجه گرفت که با افزایش دما ساختار ژلی پوشش به واسطه خروج مواد آلی و زینتر شدن استحکام یافته و با تبدیل ساختار از حالت آمورف به کریستالی سختی افزایش می یابد. برای نمونه های گروه ۱ (چهار نوبت پخت شده) با هر مرحله پخت لایه های پوششی متراکم تر می شوند. به همین دلیل برای یک دمای پخت مشابه، سختی نمونه های گروه ۱ نسبت به گروه ۲ (تک پخت) بالاتر است. در حقیقت برای حالت تک پخت، حذف بخار آب و مواد آلی و پدیده کریستالیزاسیون به طور همزمان در مرحله نهایی پخت انجام می‌گیرد به طوری که امکان خروج کامل گازها قبل از کریستالیزاسیون و زینتر شدن نهایی وجود ندارد و از طرفی شدت خروج گازها بالاتر است که نمونه را با حفره، مک گازی و ریزترک مواجه می سازد و سختی را کاهش می دهد. اما برای نمونه هایی که هر لایه به طور جداگانه پخت می شود به دلیل خروج مرحله ای و تدریجی بخار آب و ترکیبات آلی و همینطور کریستالیزاسیون مرحله ای پوشش عیوب کمتری داشته و سختی بالاتری حاصل می شود.



(الف)



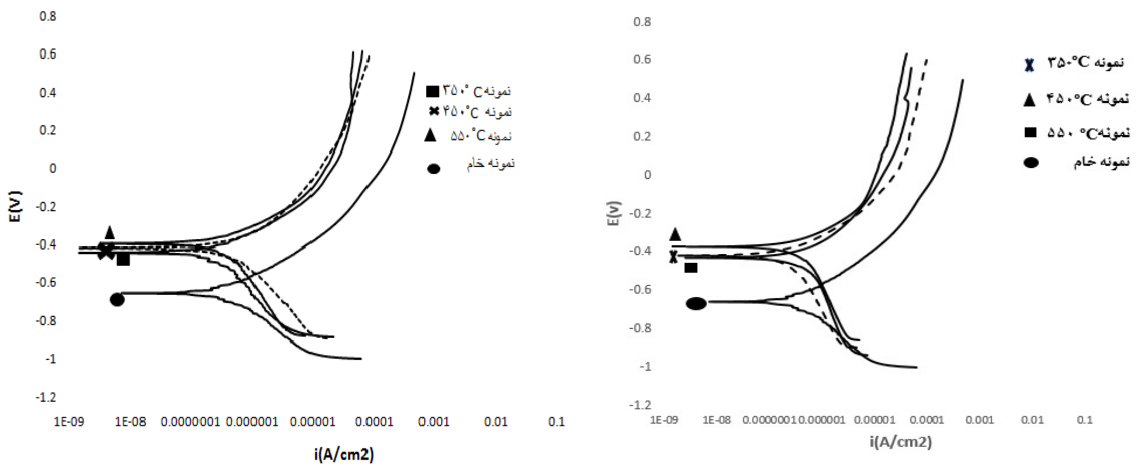
(ب)

شکل ٦ نمودار تغییرات سختی با دمای پخت برای نمونه های الف) گروه ۱ ب) گروه ۲

نمونه های پوشش دار تهیه شده در شرایط مختلف مورد تست خوردگی الکتروشیمیایی در الکترولیت کلرید سدیم گرفتند. منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه های بدون پوشش و پوشش دار پخت شده در دماهای مختلف در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم برای نمونه های گروه ۱ و ۲ در شکل (۷-الف) و (۷-ب) آمده است. پارامترهای I_{corr} و E_{corr} مربوط به هر دو گروه از نمونه ها در جدول های (۳) و (٤) آورده شده است. همانطور که دیده می شود اعمال پوشش زیرکونیا بر روی فولاد کربنی باعث بهبود مقاومت به خوردگی در محلول خورنده کلرید سدیم می‌شود. با افزایش دمای پخت از ۳۵۰ به ٤۵۰ درجه سانتیگراد چگالی جریان خوردگی کم می‌شود و مقاومت به خوردگی بالا می‌رود که به دلیل خروج مقداری از ترکیبات آلی و کریستالیزه‌شدن نسبی فاز آمورف و متراکم شدن پوشش می‌باشد. اما با افزایش دمای پخت تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد چگالی جریان خوردگی افزایش می‌یابد و مقاومت به خوردگی کم می‌شود که به دلیل کریستالیزاسیون کامل فاز آمورف و خروج کامل ترکیبات آلی و کاهش پیوستگی و چسبندگی می‌باشد. به عبارتی با ترد شدن نسبی پوشش، تنش‌های کششی موثر واقع شده و ریز ترک‌دار

شدن پوشش را به دنبال خواهد داشت. برای نمونه‌های گروه ۲ با افزایش دمای پخت از ۳۵۰ به ۵۵۰ درجه سانتیگراد چگالی جریان خوردگی کم و مقاومت به خوردگی افزایش می‌یابد. در حقیقت برای نمونه‌های گروه ۲ با افزایش دمای پخت حالت جزیره‌ای در ریزساختار به تدریج حذف شده و حالت پیوستگی افزایش می‌یابد که نتیجه آن کاهش میزان حفره و ریزترک‌های بین جزیره‌ای می‌باشد.

نتایج آزمون چسبندگی به روش کراس-کات (Cross-Cut) برای نمونه های گروه ۱ و ۲ نشان می دهد که استحکام چسبندگی برای هر دو گروه کیفیت پوشش های پخت شده در دمای ۳۵۰ و ٤٥٠ درجه سانتی گراد بطور متوسط در کلاس 5B قرار دارند و پوشش با چسبندگی قابل قبول بر روی زیرلایه قرار گرفته است. اما برای پوشش پخت شده در دمای ٥٥٠ درجه سانتیگراد در گروه ۱ کیفیت نمونه در کلاس 4B قرار می‌گیرد و استحکام چسبندگی نسبت به دو دمای دیگر کمتر است. که به دلیل وجود ریزترک و حفره‌ها در در ریزساختار پوشش می‌باشد (تحول فازی، خروج کامل مواد آلی-شکل٤ - ج). ترد شدن نمونه به دلیل خروج مواد آلی نیز می‌تواند دلیلی بر کاهش استحکام چسبندگی باشد.



شکل ۷ منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه فولادی بدون پوشش و نمونه های پوشش دار، الف) نمونه های گروه ۱، ب) نمونه های گروه ۲

جدول ۳ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده برای نمونه های فولاد کربنی بدون پوشش و نمونه های پوشش دار گروه ۱

نمونه	$I_{corr}(A/cm^2)$	$E_{corr}(mv)$
۳٥۰°C	٦×۱۰^{-۷}	-۰/٤۳
٤٥۰°C	$۳/٥\times۱۰^{-۷}$	-۰/۳۳
٥٥۰°C	$۷/٥\times۱۰^{-۷}$	-۰/٥۰
نمونه بدون پوشش	٤×۱۰^{-٦}	-۰/۸۳

جدول ٤ پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده برای نمونه های فولاد کربنی بدون پوشش و نمونه های پوشش دار گروه ۲

نمونه	$Icorr(A/cm^2)$	Ecorr(mv)
۳٥۰°C	۹×۱۰^{-۷}	-۰/٦٥۲
٤٥۰°C	$۸/۳\times۱۰^{-۷}$	-۰/٦۳
٥٥۰°C	$۷/۹\times۱۰^{-۷}$	-۰/٥۲
نمونه بدون پوشش	٤×۱۰^{-٦}	-۰/۸۳

نتیجه گیری

۱. با افزایش دمای پخت از ۳٥۰ تا ٥٥۰ درجه سانتیگراد ترکیبات آلی از پوشش خارج می شوند و ساختار پوشش از حالت آمورف به حالت کریستالی تبدیل می شود.
۲. با پخت پوشش در دمای ٤٥۰ درجه سانتیگراد فاز تتراگونال و با پخت در دمای ٥٥۰ درجه سانتیگراد فاز تتراگونال و منوکلینیک ظاهر می شود.
۳. با افزایش دمای پخت از ۳٥۰ تا ٥٥۰ درجه سانتیگراد میزان سختی پوشش افزایش می یابد.
٤. در پوشش ٤ لایه ٤ مرتبه پخت شده با افزایش دمای پخت تا دمای ٤٥۰ درجه سانتیگراد مقاومت به خوردگی افزایش یافته و با افزایش دما به ٥٥۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد.
٥. در پوشش ٤ لایه ۱ مرتبه پخت شده با افزایش دما از ۳٥۰ به ٥٥۰ درجه سانتیگراد مقاومت به خوردگی افزایش یافته است.
٦. با افزایش دمای پخت تا دمای ٤٥۰ درجه سانتیگراد استحکام چسبندگی پوشش زیاد و با افزایش دما به ٥٥۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد.
۷. با پخت هر لایه پوشش خواص بهتری نسبت به یک مرتبه پخت نهایی پوشش حاصل می شود.

تقدیر و تشکر

از حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان چهارمحال و بختیاری تشکر و قدر دانی می شود.

مراجع

1. Li H., Liang K., Mei L., Gu S., "Oxidation resistance of mild steel by zirconia sol-gel coatings", *Materials Letters*, Vol. 51, pp. 320-324, (2001).
2. Uhlmann I., Hawelka D., Hildebrandt E., Pradella J., Rödel J., "Structure and mechanical properties of silica doped zirconia thin films", Vol. 527, pp. 200–204, (2013).
3. Adraider Y., Pang Y.X., Nabhani F., Hodgson S.N., Sharp M.C., Waidh A., "Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol–gel technique", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 9665–9670, (2013).
4. Díaz-Parralejo A., Macías-García A., Sánchez-González J., Díaz-Díez M., Eduardo Á., Cuerda-Correa M., "A novel strategy for the preparation of yttria-stabilized zirconia powders Deposition and scratching of thin films obtained by the sol–gel method", *Journal of Non-Crystalline Solids,* Vol.

357, pp. 1090–1095, (2011).

5. Haibin L., Kaiming L., Shouren G., "Oxidation resistance of mild steel by zirconia sol gel coatings", *Materials Science and Engineering*, Vol. 341, pp. 87-91, (2003).
6. Baron Y., Ruiz S., "Sol–gel coating to reduce 1.25Cr–0.5Mo steel oxidation at 700 ˚C: Catalyst type effect", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1060-1065, (2011).
7. Domnguez Crespo M.A., Garca Murillo A., Torres-Huerta A.M., Yanez-Zamora C., Carrillo-Romo F., "Electrochemical behavior of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol–gel process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 483, pp. 437-441, (2009).
8. Perdomol F., Avaca L.A., Aegerter M.A., Lima P., "Oxygen-free deposition of ZrO_2 sol-gel films on mild steel for corrosion protection in acid medium", *Journal Materials Science Letters,* Vol. 17, pp. 295-298, (1998).

۹. میرکاظمی ن.، مقصودی پور ا.، تمیزی فر م.، باغشاهی س.، "ساخت پوشش سرامیکی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا بر پایه متخلخل به روش سل ژل و تکنیک غوطه وری: بررسی اثر زمان غوطه وری بر ضخامت پوشش"، *نهمین کنگره سرامیک ایران*، ۲۵ و ۲۶ اردیبهشت، (۱۳۹۲).

10. Tiwari S.K., Tripathi M., Singh R., "Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol–gel method", *Corrosion Science*, Vol. 63, pp. 334-341, (2012).
11. Girolamo G. Blasi D., Pagnotta C., Schioppa M., "Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing", *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 2273-2280, (2010).
12. Soo M.T., Prastomo N., Matsudab A., Kawamurab G., Muto H., Mohd A.F., Lockman Z., Cheong K., "Elaboration and characterization of sol–gel derived ZrO_2 thin films treated with hot water", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 5250-5258, (2012).
13. Santos V., Zani M., Bergmann C.P., Honemberger J.M., "Corelation between thermal treatment and tetragonal / monoclinic nano structure zirconia powder obtained by sol-gel process", Review Advanced Materials Science, Vol. 17, pp. 62-70, (2008).
14. MoraAn-Pinedaa M., Castilloa S., LoApezb T., GoAmezb R., Borboac C., Novaro O., “Synthesis, Characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina zirconia sol gel derived mixed oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 21, pp79-88, (1999).
15. Garvie RC, "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals", *Journal of Physical Chemistry,* Vol. 82, pp. 218, (1978).

۱۶. نوری ا.، شاهمیری م.، رضایی ح.، "تاثیر عملیات حرارتی بر تحولات فازی، تغییرات مورفولوژیکی و اندازه نانو پودرهای زیرکونیایی سنتز شده با روش سل ژل"، فصلنامه فرآیندهای نوین در مواد، سال ششم، شماره دوم، (۱۳۹۱).

۱۷. کلانتر م.، "سرامیک های سازه ای دما بالا"، انتشارات دانشگاه یزد، ص ٤٥١، (۱۳۸۷).

18. MoraAn-Pinedaa M., Castilloa S., LoApezb T., Borboac R., Novaro O., “Synthesis, Characterization

and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina zirconia sol gel derived mixed oxides", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 21, pp. 79-88, (1999).

19. Hao Y., Li J., Yang X., Wang X., Lu L., "Preparation of ZrO_2–Al_2O_3 composite membranes by sol–gel process and their characterization", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 367, pp. 243-247, (2004).
20. Brenier R., Gagnaire A., "Densification and aging of ZrO_2 films prepared by sol .gel", *Thin Solid Films*, Vol. 392, pp. 142-148, (2001).
21. Atik M., Kha C.R., Delimaneto P., Avaca L.A., Aegerter M.A., Zarzycki j., "Protection of 316L stainless steel by zirconia sol gel coatings in 15%H_2SO_4 solutions", Vol. 474, pp. 178-181, (2009).
22. Markowitz A.E., "Optimization of sol-gel composite films through chemical and thermal processing", Master of Science Thesis, Queen's University Kingston, Ontario, Canada May, (1998).